



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09085099 A**(43) Date of publication of application: **31.03.97**

(51) Int. Cl.

B01J 35/02**B01J 21/06****C01B 3/04****C25B 1/04****C25D 11/02****C25D 11/26**(21) Application number: **07245799**(22) Date of filing: **25.09.95**(71) Applicant: **NIKON CORP**(72) Inventor: **SHINOHARA KIYOAKI
TANAKA AKIRA
ISHIZAWA HITOSHI****(54) MANUFACTURE OF PHOTOCATALYST FOR
WATER DECOMPOSITION**

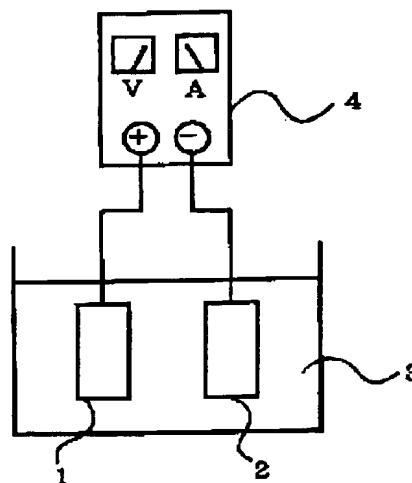
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to uniformly form a metal oxide film in a short time even on a broad or complicated area by forming the metal oxide film using an anodic oxidation method, in a method for manufacturing a photocatalyst for water decomposition by forming the metal oxide film on a metal substrate.

SOLUTION: In a method for manufacturing a photocatalyst for water decomposition by forming a metal oxide film on a metal substrate 1, the metal oxide film is formed by an anodic oxidation method. This anodic oxidation method uses a metal piece of appropriate shape as an anode, and is suited for the formation of an oxide film with a thickness of a few μ on the surface of a metal in the electrolyte 3 under an anodic reaction. Consequently, if a metal whose metal oxide is catalytically active, is selected and is used as the anode 1 (the above metal substrate 1), it is possible to manufacture the photocatalyst for water decomposition of a film form with a uniform thickness, without requiring a large-scale device and an operating skill, corresponding to the shape of the metal substrate. The

metals to be used for the manufacture of the metal oxide film, are titanium, tantalum, vanadium, zirconium, tin and alloys of these metals.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-85099

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| B 0 1 J 35/02 | | | B 0 1 J 35/02 | J |
| | 21/06 | | 21/06 | M |
| C 0 1 B 3/04 | | | C 0 1 B 3/04 | A |
| C 2 5 B 1/04 | | | C 2 5 B 1/04 | |
| C 2 5 D 11/02 | | | C 2 5 D 11/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-245799

(22) 出願日 平成7年(1995)9月25日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 篠原 清晃

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 田中 彰

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 石沢 均

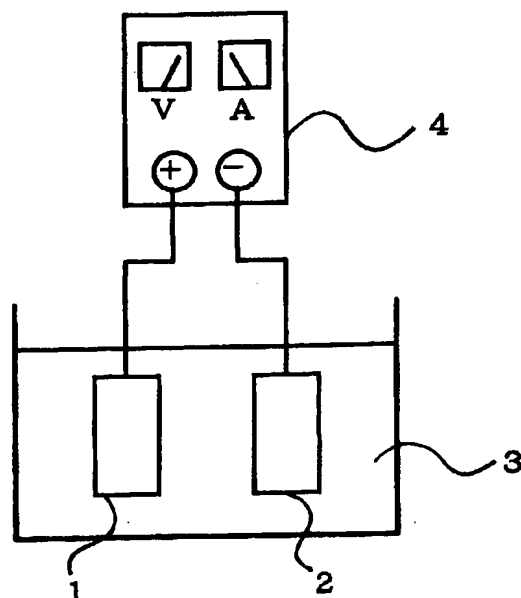
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 水分解用光触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 短時間に、簡単な装置構成により、しかも広い面積や複雑な形状においても、金属酸化膜を均一に形成することが可能であり、その結果、安価で性能がよい水分解用光触媒を得ることができる水分解用光触媒の製造方法を提供すること。

【解決手段】 金属基板1上に金属酸化膜を形成して水分解用光触媒を製造する方法であり、陽極酸化法により前記金属酸化膜を形成することを特徴とする水分解用光触媒の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基板上に金属酸化膜を形成して水分解用光触媒を製造する方法であり、陽極酸化法により前記金属酸化膜を形成することを特徴とする水分解用光触媒の製造方法。

【請求項2】 前記金属がチタン、タンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン、バナジウム、ビスマス、ジルコニウム、ハフニウム、錫、インジウムまたはイットリウム、或いはこれらの金属の合金であることを特徴とする請求項1記載の水分解用光触媒の製造方法。

【請求項3】 前記陽極酸化法に使用する電解質がリン酸、硫酸、これらの混酸、グリセロリン酸塩、またはグリセロリン酸塩と酢酸塩の混合溶液であることを特徴とする請求項1または2記載の水分解用光触媒の製造方法。

【請求項4】 前記金属酸化膜を水熱処理することにより、触媒活性を向上させた水分解用光触媒とすることを特徴とする請求項1～3記載の水分解用光触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水を光分解して水素と酸素の少なくともどちらか一方を生成させる際に使用される水分解用光触媒を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、エネルギー源として様々なものが用いられているが、最も消費されている化石燃料（例えば石油や石炭）では、燃焼の際、二酸化炭素や窒素酸化物、硫黄酸化物等が排出される。その結果、二酸化炭素は地球の温暖化をもたらす、窒素酸化物や硫黄酸化物は空気中の水分と反応し、硝酸や硫酸を形成する。これらの硝酸や硫酸は酸性雨の原因となり、自然破壊の要因となっている。

【0003】また、次世代のエネルギー源として原子力発電があるが、安全性や廃棄物処理等の問題を抱えている。一方、水素は燃焼させても水になるだけであり、クリーンなエネルギー源として近年注目されている。しかし、水素を発生させるためのエネルギー源が化石燃料等を用いたものでは意味がなくなってしまう。

【0004】このような中で、無尽蔵にある太陽光を利用することは非常に有用である。この太陽光を利用して水素を得る手段の一つとして水分解用光触媒がある。これは触媒がバンドギャップ以上のエネルギーを吸収した結果、ホールと電子を生成し、ホールが水と反応して酸素と水素イオンを生じ、この水素イオンが電子と反応して水素を発生するというものである。

【0005】また、水分解用光触媒を使用する際の形状としては粉、板、繊維、膜等が考えられるが、膜形状が装置への組み込み易さやハンドリングの便利さから最も

良く用いられている。一般に、これら膜形状の水分解用光触媒の製造方法には気相法、液相法、固相法などがある。その中で、気相法については真空蒸着法、化学的蒸着法、スパッタリング法などがあり、液相法については電気メッキ、スピンコート法、ゾルゲル法等、固相法については溶射法や固相反応等を用いた方法がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、例えば、真空蒸着法は 1×10^{-6} Torr程度の高真空下で原料を加熱蒸発させ、蒸発粒子を基板上に堆積させて膜を形成する方法であるが、前記の様なかなりの高真空を必要とする。化学的蒸着法は、化合物気体の反応を基本としたものであり、気体原料または液体・固体原料を気化したものを気相または基板表面において、分解・結合などの化学反応をさせて膜を形成する方法であり、大型の装置が必要となる。

【0007】また、スパッタリング法は、高周波電源によりイオン化した気体分子をターゲット（原料）に衝突させ、前記イオンの運動量に相当する表面からはねとばされた原料を基板上に堆積させる方法である。スパッタリング法は、このように原料を融かす必要がないので、高融点の金属や酸化物、窒化物を原料とすることもできる。しかし、装置自体はかなり大がかりなものとなる。

【0008】スピンコート法は、ウェットプロセスによる膜を形成する方法であり、ガラス、プラスチックや金属などの基板上に塗布液（原料）を回転による遠心力によって飛散させ、基板上に薄膜を形成する方法である。しかし、膜厚は原料の濃度、スピナーの回転数、立ち上がり時間、原料の量、基板表面の状態等によって変わる他、膜を製造するには考慮すべき要因が数多くあり、均一な膜を形成することが困難である。

【0009】溶射法は、プラズマ等により原料粉末を溶かし、熔融状態の原料を基板上に吹き付けて膜を形成する方法である。この方法は、原料の熱分解が起こる可能性があり、稼働するのにかなりのコストがかかる。また、非常に大きな装置が必要になる。以上のように、従来の膜形状の水分解用光触媒の製造方法は、装置自体が大がかりであったり、広い面積に均一な膜を製造するのは困難であるという問題があった。さらに、複雑な形状のものに対しても均一な膜を形成することが難しい等の問題点があった。

【0010】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、短時間に、簡単な装置構成により、しかも広い面積や複雑な形状においても、金属酸化膜を均一に形成することが可能であり、その結果、安価で性能がよい水分解用光触媒を得ることができる水分解用光触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は第一に「金属基板上に金属酸化膜を形成して水分解用光触媒

を製造する方法であり、陽極酸化法により前記金属酸化膜を形成することを特徴とする水分解用光触媒の製造方法（請求項1）」を提供する。また、本発明は第二に「前記金属がチタン、タンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン、バナジウム、ビスマス、ジルコニウム、ハフニウム、錫、インジウムまたはイットリウム、或いはこれらの金属の合金であることを特徴とする請求項1記載の水分解用光触媒の製造方法（請求項2）」を提供する。

【0012】また、本発明は第三に「前記陽極酸化法に使用する電解質がリン酸、硫酸、これらの混酸、グリセロリン酸塩、またはグリセロリン酸塩と酢酸塩の混合溶液であることを特徴とする請求項1または2記載の水分解用光触媒の製造方法（請求項3）」を提供する。また、本発明は第四に「前記金属酸化膜を水熱処理することにより、触媒活性を向上させた水分解用光触媒とすることを特徴とする請求項1～3記載の水分解用光触媒の製造方法（請求項4）」を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者らは、陽極酸化法に着目し、膜形状の水分解用光触媒を製造する方法を見出した。陽極酸化法とは、適当な形状の金属片を陽極とし、電解質中でアノード反応により金属の表面上に数 μm の酸化膜を製造することができるものである。

【0014】従って、金属酸化物が触媒活性を持つような金属を選択して、これを陽極として用いれば、その金属の形状に応じて、大がかりな装置や、操作に熟練を要することなく均一な厚さの膜形状の水分解用光触媒を製造することができる。水を光分解して水素と酸素のうち、少なくとも一方を生成させる際に使用される水分解用光触媒としては、タンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン、バナジウム、ビスマス、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、錫、インジウム、イットリウムなどの金属あるいはそれらの合金の酸化物が有用である。

【0015】そこで、本発明においてはそれらを陽極、即ち水分解用光触媒の基板金属として用いる（請求項2）。なお、陽極酸化は前記のように陽極に用いた物質（金属基板）の表面上に数 μm の酸化膜を形成するものであるため、表面層のみが前記金属であれば良く、必ずしも基板全体が前記金属である必要はない。

【0016】しかし、このような構造にすると、金属の良好な加工性が損なわれ、複雑な形状の膜及び均一な膜の形成が困難になる。前記金属基板は、用途によりその一部または全面を陽極酸化する。陽極酸化する必要のない部分には、例えばマスキング剤を塗布しておくとい。本発明にかかる陽極酸化に使用する電解質は、リン酸、硫酸あるいはこれらの混酸、及びグリセロリン酸塩と酢酸塩の混合溶液またはグリセロリン酸塩だけの溶液が好ましい（請求項3）。

【0017】グリセロリン酸塩としては、グリセロリン

酸ナトリウム、グリセロリン酸カルシウムなどがあるが、水に非常に溶解しやすいことからグリセロリン酸ナトリウムが最も好ましい。また、酢酸塩であればいかなるものでもよいが、特にアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなど）とアルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど）の酢酸塩が好ましい。

【0018】これらの電解質を用いることにより、高電圧まで安定して陽極酸化することが可能であり、その結果、最高20 μm 程度の比較的厚い陽極酸化膜を形成することができるので好ましい。また、陰極に用いる物質は何でも良く、一般にステンレス、白金等が用いられる。

【0019】陽極酸化における印可電圧は低すぎると、形成する酸化膜が薄くなって触媒活性が低くなり、高すぎると、基板との付着強度の低下や皮膜のむらが生じてしまう。そこで、100～400Vが好ましい。また、印可電圧が100～200Vを越えると、基板表面で無数の火花放電が発生し、ミクロンオーダーの微小領域で皮膜が局所的に非常に高い温度に加熱される。その結果、良く結晶化された均一な膜を形成することができるので好ましい。

【0020】本発明の水分解用光触媒の製造方法においては、金属酸化物が複数の結晶相を持つ場合、電解質の濃度と電圧を調節することにより、結晶相の比を任意に変えることができる。例えば、チタンを陽極酸化した場合、その皮膜であるチタニアにはアナタース相とルチル相の結晶相が生成する。チタニアでは、アナタース相の方がルチル相より優れた触媒活性を持つことが知られていることから、アナタース単一相にすることが好ましい。

【0021】そこで、アナタース単一相を形成するための条件として、 β -グリセロリン酸ナトリウム-酢酸カルシウム混合溶液を用いた場合、最高電圧を200～400Vの範囲とし、 β -グリセロリン酸ナトリウムの濃度を0.001～0.05mol/l、酢酸カルシウムの濃度を0.05～0.5mol/lとするのが最適である。また、陽極酸化の一回の反応時間は数分程度と比較的短時間で終了する。さらに、特殊な装置を必要とせず、室温の水溶液中で製造できるので、エネルギー消費量が非常に少なくすむ。

【0022】以上のように、本発明によれば、大面積や複雑な形状のものであっても、均一な厚さの膜形状の水分解用光触媒を形成することができる。さらに、陽極酸化法により形成した金属酸化膜は密閉容器内の高圧水蒸気または水中で熱処理（水熱処理）すると結晶化が進み、その結果、多孔質化して表面積が増加する。

【0023】つまり、陽極酸化法により形成した金属酸化膜は結晶性が向上し、かつ表面積が増加しているので、水分解用光触媒として有用な該金属酸化膜を水熱処

理すれば、水の分解に対する触媒活性をさらに向上させることができるので好ましい（請求項4）。水熱処理法は、高圧をかけるので比較的低い温度で陽極酸化膜の結晶性を高くすることができる。つまり、高温で熱処理したのと同様の効果が得られるという利点がある。

【0024】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこの例に限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

【実施例1】

（水分解用光触媒の製造方法）円筒形状に曲げた金属チタン板（内径5 cm、高さ15 cm、厚さ0.5 mm）の外表面をマスキングし、内面を電解質β-グリセロリン酸ナトリウム-酢酸カルシウム混合溶液中、350 Vで陽極酸化し、触媒活性を示すチタニア皮膜を形成した（図1）。

【0026】電解質は、β-グリセロリン酸ナトリウム0.005 mol及び酢酸カルシウム0.09molを合わせて1リットルの純水に溶解して調製した。前記チタン板を陽極とし、陰極のチタン板と共にこの水溶液中に浸し、3 Aの直流電流を流した。電圧が徐々に上昇し、200 Vを越えたあたりから陽極のチタンの表面で火花放電が発生し始め、酸化膜が形成された。

【0027】印可電圧が予め設定した最高到達電圧である350 Vに達すると、電流は自動的に流れなくなった。なお、本実施例においてはこの間約7分であった。陽極酸化した金属チタン板の表面を粉末X線回折で分析し、結晶相を同定したところ、結晶性が高く、しかもアナタース相が100%の陽極酸化膜が形成されていることが判った。X線回折パターンを図2に示す。

（触媒活性の評価）水分解用光触媒の触媒活性の評価は、閉鎖循環系触媒反応装置を用い、犠牲試薬としてメタノールを添加したメタノール水溶液から水素を生成させることで行った。

【0028】上記製造した触媒（235.5 cm²）をメタノール水溶液350 ml（水が300 ml、メタノールが50 ml）の中に入れ、マグネチックスターラーで攪拌し、内部から450 W高圧水銀ランプを用い全照射して行った。反応管はいずれもパイレックス製のものを用いた。また、生成した水素の検出及び定量はガスクロマトグラフィーで行った。表1に測定結果を示す。

【0029】上記の結果から、陽極酸化法で製造されたチタニアの触媒活性が確認できた。

【実施例2】

（水分解用光触媒の製造方法）実施例1と同形状の金属チタン板を電解質リン酸-硫酸混合液中、250 Vで陽極酸化し、触媒活性を示すチタニア皮膜を形成した。

【0030】電解質はリン酸0.26mol、硫酸0.35molを混合して1リットルに希釈して調製した。以下実施例1のβ-グリセロリン酸ナトリウム-酢酸カルシウム

混合溶液を用いた場合と同様の手順で陽極酸化を行った。陽極酸化した金属チタン板の表面を粉末X線回折で分析し、結晶相を同定したところ、結晶性が高く、しかもアナタース相が100%であった。X線回折パターンを図3に示す。

（触媒活性の評価）水分解用光触媒の触媒活性の評価は実施例1と同様に、閉鎖循環系触媒反応装置を用い、犠牲試薬としてメタノールを添加したメタノール水溶液から水素を生成させることで行った。表1に測定結果を示す。

【実施例3】

（水分解用光触媒の製造方法）円筒形状に曲げた金属チタン板（内径5 cm、高さ15 cm、厚さ0.5 mm）の外表面をマスキングし、内面を電解質β-グリセロリン酸ナトリウム-酢酸バリウム混合溶液中、350 Vで陽極酸化し、触媒活性を示すチタニア皮膜を形成した。

【0031】電解質はβ-グリセロリン酸ナトリウム0.005 mol及び酢酸バリウム0.07molを合わせて1リットルの純水に溶解して調製した。前記チタン板を陽極とし、陰極のチタン板と共にこの水溶液中に浸し、3 Aの直流電流を流す。陽極酸化した金属チタン板の表面を粉末X線回折により分析し、結晶相を同定した。この結果、結晶性が高く、しかもアナタース相が100%の陽極酸化膜が形成されていた。X線回折パターンは実施例1と同等であった。

（触媒活性の評価）水分解用光触媒の触媒活性の評価は、閉鎖循環系触媒反応装置を用い、犠牲試薬としてメタノールを添加したメタノール水溶液から水素を生成させることで行った。

【0032】上記製造した触媒（235.5 cm²）をメタノール水溶液350 ml（水が300 ml、メタノールが50 ml）の中に入れ、マグネチックスターラーで攪拌し、内部から450 W高圧水銀ランプを用い全照射して行った。反応管はいずれもパイレックス製のものを用いた。また、生成した水素の検出及び定量はガスクロマトグラフィーで行った。表1に測定結果を示す。

【0033】上記の結果から、陽極酸化法で製造されたチタニアの触媒活性が確認できた。

【実施例4】

（水熱処理）実施例1で製造した水分解用光触媒を容量1.3 リットルのオートクレーブの中央に吊し、水0.2 リットルを入れて、300℃、2時間加熱することで水熱処理を行った。

【0034】水熱処理後の金属チタン板の表面を粉末X線回折で分析し、結晶相を同定したところ、チタニアは水熱処理前と比較して結晶化が進んでいた。また、電子顕微鏡による観察では皮膜は多孔質化していた。図4にX線回折パターンを示す。

（触媒活性の評価）水分解用光触媒の触媒活性の評価は実施例1と同様に、閉鎖循環系触媒反応装置を用い、犠

10

20

30

40

50

性試薬としてメタノールを添加したメタノール水溶液から水素を生成させることで行った。表1に測定結果を示す。

【実施例5】

(水熱処理) 実施例2で製造した水分解用光触媒を実施例4と同様に容量1.3 リットルのオートクレーブに水0.2 リットルと共に入れ、300℃、2時間加熱することにより水熱処理を行った。

【0035】水熱処理後の金属チタン板の表面を粉末X線回折で分析し、結晶相を同定したところ、チタニアは10 水熱処理前と比較して結晶化が進み、また、多孔質化していた。図5にX線回折パターンを示す。

(触媒活性の評価) 水分解用光触媒の触媒活性の評価は実施例1と同様に、閉鎖循環系触媒反応装置を用い、犠牲試薬としてメタノールを添加したメタノール水溶液から水素を生成させることで行った。表1に測定結果を示す。

*

* 【実施例6】

(水熱処理) 実施例3で製造した水分解用光触媒を容量1.3 リットルのオートクレーブの中央に吊し、水0.2 リットルを入れて、300℃、2時間加熱することで水熱処理を行った。

【0036】水熱処理後の金属チタン板の表面を粉末X線回折により分析し、結晶相を同定した。その結果、チタニアは水熱処理前と比較して結晶化が進んでいた。また、電子顕微鏡による観察では皮膜は多孔質化していた。X線回折パターンは実施例4と同等であった。

(触媒活性の評価) 水分解用光触媒の触媒活性の評価は実施例1と同様に、閉鎖循環系触媒反応装置を用い、犠牲試薬としてメタノールを添加したメタノール水溶液から水素を生成させることで行った。表1に測定結果を示す。

【0037】

【表1】

| 項 目 | 光触媒の製造条件 | 定常活性 ($\mu\text{mol/h}$) |
|------|---|-------------------------------|
| 実施例1 | β -グリセリン酸ナトリウム酢酸カルシウム | 0.4 |
| 実施例2 | H_3PO_4 - H_2SO_4 | 0.2 |
| 実施例3 | β -グリセリン酸ナトリウム酢酸バリウム | 3.4 |
| 実施例4 | β -グリセリン酸ナトリウム酢酸カルシウム ; 水熱処理 | 5.2 |
| 実施例5 | H_3PO_4 - H_2SO_4 ; 水熱処理 | 2.0 |
| 実施例6 | β -グリセリン酸ナトリウム酢酸バリウム ; 水熱処理 | 11.8 |

【0038】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の水分解用光触媒の製造方法によれば、短時間に、簡単な装置構成により、しかも広い面積や複雑な形状においても、金属酸化膜を均一に形成することが可能であり、その結果、安価で性能がよい水分解用光触媒を得ることができる。

【0039】本発明は、水分解用光触媒として有用な金 50

属酸化物膜を容易にかつ安価に製造する有効な手段である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用する装置（一例）の概念図

【図2】実施例1で製造したチタニアのX線回折パターン

【図3】実施例2で製造したチタニアのX線回折パターン

ン

【図4】実施例4で製造したチタニアのX線回折パター

ン

【図5】実施例5で製造したチタニアのX線回折パター

ン

【符号の説明】

1 陽極（金属基板）

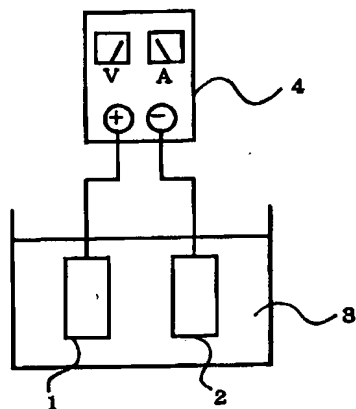
2 陰極

3 電解質

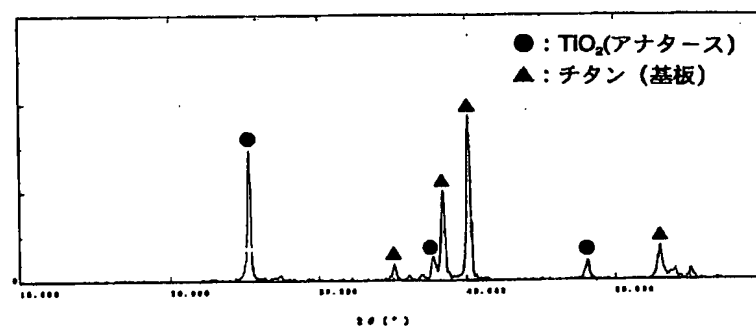
4 直流電源

以 上

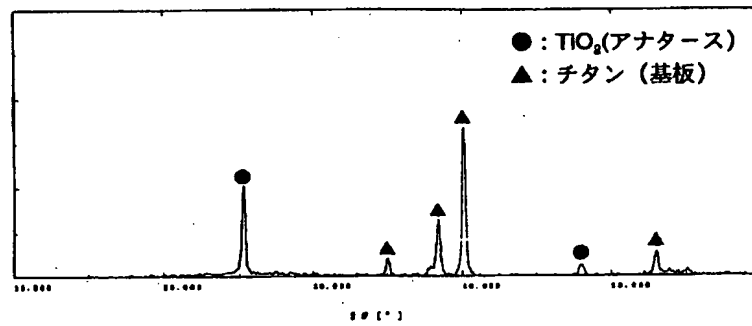
【図1】



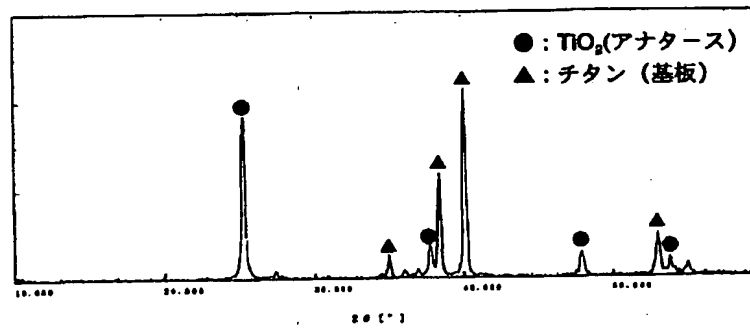
【図2】



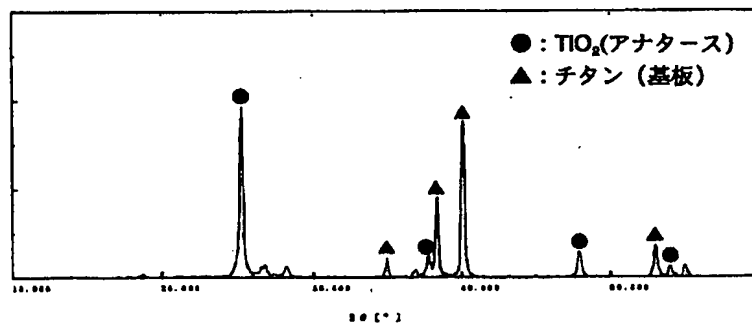
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

C 2 5 D 11/26

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

F I

C 2 5 D 11/26

技術表示箇所

3 0 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

9

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.